

*Handwritten signature and number 8-28-01*

PATENT  
Docket No. 299002051800  
Client Ref. F5-0036823/00R00553/US/END

CERTIFICATE OF MAILING BY "FIRST CLASS MAIL"

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to:  
Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231, on March 5, 2001.

*Valerie Cohen*  
Valerie Cohen

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In the application of:

Yoshihiro UETA

Serial No.: 09/759,312

Filing Date: January 12, 2001

For: NITRIDE COMPOUND  
SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING  
DEVICE AND METHOD FOR  
PRODUCING THE SAME



Examiner: To Be Assigned

Group Art Unit: To Be Assigned

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

The attached filing papers claim priority under 35 U.S.C. § 119 on the basis of Japanese Patent Application No. 2000-005385 (filed January 14, 2000), a certified copy of said Japanese patent application was submitted at time of filing on January 12, 2001, thereby perfecting the priority claim.

In the unlikely event that the transmittal letter is separated from this document and the Patent Office determines that an extension and/or other relief is required, applicant petitions for

any required relief including extensions of time and authorizes the Assistant Commissioner to charge the cost of such petitions and/or other fees due in connection with the filing of this document to **Deposit Account No. 03-1952** referencing 299002051800. However, the Assistant Commissioner is not authorized to charge the cost of the issue fee to the Deposit Account.

Dated: March 5, 2001

Respectfully submitted,

By: Thomas E. Ciotti  
Thomas E. Ciotti  
Registration No. 21,013

Morrison & Foerster LLP  
755 Page Mill Road  
Palo Alto, California 94304-1018  
Telephone: (650) 813-5702  
Facsimile: (650) 494-0792



日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 1月14日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-005385

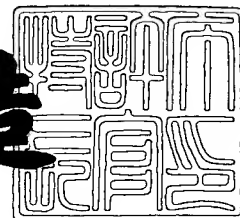
出 願 人  
Applicant (s):

シャープ株式会社

2001年 2月 9日

特 許 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3005707

【書類名】 特許願  
【整理番号】 99J03464  
【提出日】 平成12年 1月14日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01L 33/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

【氏名】 上田 吉裕

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

【氏名】 湯浅 貴之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

【氏名】 小河 淳

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

【氏名】 津田 有三

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

【氏名】 荒木 正浩

【特許出願人】

【識別番号】 000005049  
【氏名又は名称】 シャープ株式会社  
【電話番号】 06-6621-1221

【代理人】

【識別番号】 100102277

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐々木 晴康

【電話番号】 06-6621-1221

【連絡先】 電話043-299-8466 知的財産権本部 東京  
知的財産権部

【選任した代理人】

【識別番号】 100103296

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 隆彌

【選任した代理人】

【識別番号】 100073667

【弁理士】

【氏名又は名称】 木下 雅晴

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012313

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9902286

【包括委任状番号】 9703283

【包括委任状番号】 9703284

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化物系化合物半導体発光およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶方位が  $\langle 0001 \rangle$  方向より  $0.05^\circ$  以上  $2^\circ$  以下の範囲で傾斜した GaN 基板上に、窒化物系化合物半導体 ( $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Al}_{1-(x+y)}\text{N}$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x + y \leq 1$ ) からなるアクセプタードーピング層と活性層を有することを特徴とする窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項 2】 前記 GaN 基板表面方位の  $\langle 0001 \rangle$  方向からの傾斜方向が  $\langle 11-21 \rangle$  方向または  $\langle 1-100 \rangle$  方向であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項 3】 前記アクセプタードーピング層が as grown で p 型導電性を示すことを特徴とする請求項 1 乃至 2 のいずれかに記載の窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項 4】 前記 GaN 基板から前記活性層まで積層する下地層の膜厚が  $1 \mu\text{m}$  以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項 5】 前記活性層は量子井戸構造からなり、前記活性層の平均表面粗さが該量子井戸構造の井戸層厚より小さいことを特徴とする請求項 4 に記載の窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項 6】 結晶方位が  $\langle 0001 \rangle$  方向より  $0.05^\circ$  以上  $2^\circ$  以下の範囲で傾斜した GaN 基板上に、窒化物系化合物半導体 ( $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Al}_{1-(x+y)}\text{N}$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x + y \leq 1$ ) からなるアクセプタードーピング層と活性層とを積層する窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法であって、前記活性層は単数または複数層の井戸層と障壁層から形成され、井戸層あるいは障壁層のどちらか一方あるいは両方の形成後、一定時間の成長中断を設ける工程を有することを特徴とする窒化物系半導体発光素子の製造方法。

【請求項 7】 井戸層あるいは障壁層のどちらか一方あるいは両方の形成後の成長中断時での、成長中断時間は 1 秒以上 60 分以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 8】 成長中断時には、窒素を主体とするキャリアガスを流していることを特徴とする請求項 6 乃至 7 のいずれかに記載の窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 9】 成長中断時には、窒素を主体とするキャリアガスと、V 族原料ガスを流していることを特徴とする請求項 6 乃至 8 のいずれかに記載の窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、GaN 基板上に作製される窒化物系化合物半導体発光素子とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、窒化物系化合物半導体は、発光素子やハイパワーデバイスとして、利用または研究されており、その構成する組成を調節することにより、例えば、発光素子の場合、技術的には青色から橙色までの幅の広い発光素子として利用することができる。近年、その特性を利用して青色発光ダイオードや緑色発光ダイオードが実用化され、また、半導体レーザー素子として青紫色半導体レーザが開発されつつある。

【0003】

窒化物系化合物半導体を上記発光素子として作製する場合、通常、鏡面研磨サファイア（0001）基板等、窒化物系化合物半導体がエピタキシャル成長する基板上に、n 型の特性を示す電流注入層を形成し、その上に活性層及びアクセプター不純物を含む電流注入層を形成する。活性層は厚みが 10 nm 以下の量子井戸層を使用すると発光強度が大きくなることが知られており、発光波長は例えば InGaN からなる活性層の In 組成比を調整することにより可変である。すべての発光素子構造を形成後、N<sub>2</sub> ガス中で熱処理することにより、アクセプターを活性化し、p 型化を行って発光ダイオード或いはレーザー素子を作製する。

【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

一般に、n型窒化物化合物半導体結晶は、例えば、結晶成長過程で、 $\text{SiH}_4$ ガスなどを用いて、Siをドーピングすることにより、 $10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上の電子濃度を容易に得ることが可能となっている。しかしながら、p型窒化物系化合物半導体結晶は、結晶成長過程で $\text{Cp}_2\text{Mg}$ 或いは $\text{EtCp}_2\text{Mg}$ を用いて、Mgをドーピングして活性層を含む全ての発光素子構造を成長後、 $\text{N}_2$ などの不活性ガス中で熱処理することによって、はじめて $10^{18} \text{cm}^{-3}$ オーダーの正孔濃度が得られている程度であり、as grownで高い正孔濃度を有するp型結晶は得られていない。ここで、“高い正孔濃度”とは少なくとも $10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以上の濃度を意味し、“as grown”とは結晶を成長させたままで、熱処理や電子線照射などの処理を経ていない状態を意味し、“アクセプタードーピング層”とは、アクセプター不純物、例えば、Mgをドーピングさせた層を意味する。従来技術において、As grownでアクセプタードーピング層がp型電導を示さない理由は、母体結晶に取り込まれたMgは水素によって不活性化されているためである。通常のサファイア基板上に作製された窒化物系化合物半導体結晶は、サファイア基板と13%に及ぶ格子不整合により発生する高密度の欠陥や窒素空孔が存在するため、Mg単体ではなく、Mg-Hの形で不活性な状態で結晶中に取り込まれている。このため、発光素子構造形成後に、水素を含まない不活性ガス雰囲気中で、数百度の温度で熱エネルギーを与えて、Mg-H結合を切断して活性化しなければならない。しかし、Inを含み、熱的に不安定な活性層にダメージを与える熱処理工程を経た場合であっても、p型層の正孔濃度は $10^{17} \text{cm}^{-3}$ 後半から $10^{18} \text{cm}^{-3}$ 程度である。発光素子において、駆動電圧を下げるためには、p型電極を形成したときのコンタクト抵抗を小さくする必要があり、さらなるp型層の正孔濃度を高くすることが望まれている。特に、レーザー素子のような大電流密度で動作する素子においては、高いコンタクト抵抗によって発熱し、電極とp型層の界面から劣化が進行して、電極破壊が生じる。また、過度の発熱は、発光素子中に存在する転位が運動あるいは増殖する劣化の原因となり、発光素子中に非発光領域を発生させ、発光強度の低下や波長変動を生じさせる。このため、従来のようにp型層の正孔濃度が低い場合、発光素子の発光特性や寿命に悪影響を与える



## 【0005】

また、従来のサファイア基板上の発光素子では、Mgの不活性化に加えて、活性層であるInGaN多重量子井戸への影響がある。すなわちサファイア基板上のInGaNからなる量子井戸構造活性層とする発光素子では、前述したようにサファイア基板との格子不整合が大きく、窒素空孔や基板界面からの量子井戸構造を経て表面に達する貫通転位が高密度に存在し、特に、貫通転位を介して流れる電流は、発光に寄与しない成分であるため、発光素子の駆動電流密度を増大させ、発光素子内部での発熱の原因となっている。また、Inを含む窒化物系化合物半導体の結晶成長時の化学的熱平衡状態が非常に不安定であるため、転位が高密度に存在して、下地層の凹凸が大きい場合には基板面内で多重量子井戸の個々の膜厚が不均一になっている。

## 【0006】

転位や窒素空孔の問題を解決する手法として、特開平9-23026号公報には、サファイア基板と(0001)面とのなす角を $5^{\circ}$ 以内としてバッファ層を介した2段階成長を行うことによって、転位を減少させ発光特性を向上させる技術が開示されている。また、InGaNからなる単一量子井戸活性層を成長後、60分以下の成長中断を行うことで発光状態が均一で歩留まりの高い発光素子を得る技術が開示されている。また、特開平10-126006号公報には、3層の井戸層を有するMQWにおいて、活性層となる井戸層を形成後、2乃至10秒間そのまま保持してから、半導体層を形成することで、低いしきい値電流密度を有する量子井戸レーザが実現できることを開示している。

## 【0007】

しかしながら、前述の従来技術では、いずれも発光素子構造形成後に、p型化熱処理を必要としており、キャリア濃度が不十分であって十分に低いp型コンタクト抵抗が実現できていない。また、p型化熱処理による活性層へのダメージやInを含む層の組成均一性ならびに膜厚均一性、結晶品質の劣化などの問題が解決されていない。このため、開示されている従来技術では、駆動電圧並びに電流を低減した高効率の発光ダイオード又は低しきい値の半導体レーザを作製する

ことは困難であり、より良い特性を有する発光素子を作製するための技術が求められている。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の窒化物系化合物半導体発光素子においては、結晶方位が $\langle 0001 \rangle$ 方向より $0.05^\circ$ 以上 $2^\circ$ 以下の範囲で傾斜したGaN基板上に、窒化物系化合物半導体 $(\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Al}_{1-(x+y)}\text{N}, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1)$ からなるアクセプタードーピング層と活性層を有することを特徴とする。

#### 【0009】

また、前記GaN基板表面方位の $\langle 0001 \rangle$ 方向からの傾斜方向が $\langle 11-21 \rangle$ 方向または $\langle 1-100 \rangle$ 方向であることを特徴とする。また、前記アクセプタードーピング層がas grownでp型導電性を示すことを特徴とする。また、前記GaN基板から前記活性層まで積層する下地層の膜厚が $1\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする。また、前記活性層は量子井戸構造からなり、前記活性層の平均表面粗さが該量子井戸構造の井戸層厚より小さいことを特徴とする。

#### 【0010】

本発明の窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法は、結晶方位が $\langle 0001 \rangle$ 方向より $0.05^\circ$ 以上 $2^\circ$ 以下の範囲で傾斜したGaN基板上に、窒化物系化合物半導体 $(\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Al}_{1-(x+y)}\text{N}, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1)$ からなるアクセプタードーピング層と活性層とを積層する窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法であって、前記活性層は単数または複数層の井戸層と障壁層から形成され、井戸層あるいは障壁層のどちらか一方あるいは両方の形成後、一定時間の中断を設ける工程を有することを特徴とする。

#### 【0011】

また、前記井戸層あるいは障壁層のどちらか一方あるいは両方の形成後の成長中断時での、成長中断時間は1秒以上60分以下であることを特徴とする。また、成長中断時には、窒素を主体とするキャリアガスを流していることを特徴とする。また、成長中断時には、窒素を主体とするキャリアガスと、V族原料ガスを流していることを特徴とする。

## 【0012】

本発明で傾斜させる範囲を規定した以外の基板を用いて成長させた場合のミクロに見た表面を図2に示す。図2に示すように、基板201上に原子層オーダーのステップ202が不均一に分布している。そのため、不均一な成長核203が整然としたステップフロー成長を阻害して、局所的に成長が進行する3次元成長モードが優勢であり、厚さ方向への成長に伴って貫通転位や窒素空孔を高密度に発生させる。窒素空孔や転位はMg-Hを取り込む原因になる。また、窒素空孔や転位が高密度に存在する結晶の最表面は凹凸が大きく、量子井戸構造を形成するための下地として不適当であり、特に、Inを含む発光層の結晶性向上、組成均一性を阻害する原因でもある。

## 【0013】

一方、 $\langle 0001 \rangle$ 方向から $\langle 11-20 \rangle$ 方向或いは $\langle 1-100 \rangle$ 方向に $0.05^\circ$ から $2^\circ$ の範囲で傾斜させた基板表面を用いた場合の表面を図3に示す。図3に示すように、基板301のステップ302は、最適かつ均一に分布しており、その結果、気相により基板表面に到達した原料種はマイグレーションと再蒸発を繰り返しつつ、成長核303を基板全面で均一に形成し、一層ずつ面で成長する二次元成長モードとなる。したがって、貫通転位や窒素空孔の発生が効果的に抑制され、特に、p型結晶を成長させる際にはMg単体での取り込みが実現するため、不活性ガス中での熱処理を必要とすることなく、正孔濃度の高いp型結晶が得られる。さらに、二次元成長モードでコンタクト層、クラッド層、光ガイド層等を総合して少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の厚さに積層することにより、積層する過程で、基板表面の整然とした格子配列情報だけを受け継いで二次元成長が進行し、成長過程において、二次元成長のきっかけとなったステップが膜厚の増加と共に徐々に消滅し、非常に平坦な最表面となる。このように、平坦化された層上に多重量子井戸活性層を形成することにより各層の膜厚が均一化し発光特性が改善される。以上の効果によって、特別なp型化工程を経ることなく、p型コンタクト抵抗を下げるのが可能となり効率的な電流注入ができるので、発光素子使用時の熱発生を抑制することができ、長寿命で、かつ、平滑な表面を有する発光素子を形成することができる。

## 【0014】

また、本発明においては、Inを含有する複数層よりなる窒化物系化合物半導体を活性層とする発光素子を製造する際に、まず、結晶方位を<0001>方向から極僅かに傾斜させたGaN基板を用いて、活性層より下地層の総膜厚を1 $\mu$ m以上とすることにより、結晶欠陥や窒素空孔を低減させ、母体結晶中にMg単体を取り込まれる成長モードを実現し、活性層にダメージを与えうる素子構造作製後の熱処理工程を経ることがなく、高濃度に活性化したp型結晶を得ることを特徴としている。これによって、低抵抗なp型コンタクトが得られ、長寿命化を実現している。さらに、本発明の手法を用いることにより、貫通転位が減少するため発光に寄与しない電流経路が減少すると共に活性層及び下地層の平坦性が向上し、InGaN多重量子井戸の層厚が均一化されて発光特性が向上する。

## 【0015】

さらに、本発明においては、前記微傾斜GaN基板を用いることに加えて、多重量子井戸活性層の障壁層或いは／及び井戸層の形成後、一定期間の成長中断を設けることによって、まばらに存在する転位を介して固相に取り込まれたInが凝集する現象を防止して組成を均一にすることができる。この効果は、微傾斜GaN基板上に総膜厚が1 $\mu$ m以上となるように下地膜を形成し、貫通転位を減少させた上でより顕著に現れるものである。すなわち、成長中断の効果は、通常基板を用いて成長した結晶には高密度の貫通転位が存在し、転位間の平均距離が近いために転位周辺で凝集したInが層内で拡散せず、単に微傾斜基板を用いただけでは貫通転位密度は減少するものの、転位周辺でのIn凝集が解消されないために生じるものである。

## 【0016】

## 【発明の実施の形態】

窒化物系化合物半導体結晶を成長させる方法としては、有機金属気相成長法(MOCVD法)、分子線エピタキシー法(MBE法)、ハライド気相成長法(HVPE法)が用いられているが、結晶性や生産性を考慮にいれてMOCVD法を使用するのが一般的である。以下、まず、発光素子の例について説明する。

## 【0017】

図1に、本発明による発光素子の断面模式図を示す。まず、基板として、結晶方位が $\langle 0001 \rangle$ 方向に対して、 $\langle 11-20 \rangle$ 又は $\langle 1-100 \rangle$ 方向に、 $0.05^\circ$ から $2^\circ$ の範囲で微傾斜したGa<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>基板(101)を用意する。微傾斜Ga<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>基板(101)上にバッファ層としてGa<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>(102)を形成し、n型Ga<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>層(103)、活性層からの光を閉じ込めるためのn型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N層(104)及び下部光ガイド層(105)を総厚さが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上になるように順に積層する。ここでバッファとしてのGa<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>層(102)は必ずしも必要ではなく省略することもでき、下部光ガイド層(105)は、n型にドーピングしてもなんら差し支えない。また、例えば、クラック防止層やキャリアバリア層など、一般的に発光素子に用いられる層を上記半導体発光素子にさらに複数層追加しても構わない。さらに、光閉じ込め層であるn型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N層(104)のAl組成及び電子濃度は目的とする素子特性に応じて任意に選択することができる。これらの層上にIn<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nからなる障壁層と井戸層を積層した活性層(106)が形成される。活性層(106)中の障壁層と井戸層のIn組成並びに繰り返し回数は目的とする発光波長に応じて任意に設定することができる。活性層(106)直上にはAl<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N層(107)が形成され、In<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nの蒸発あるいはp型層からのアクセプタ不純物を拡散を防止している。このAl<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N層(107)は、厚さとAl組成を任意に設定でき、省略することも可能である。Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N層に接して光ガイド層としてのGa<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>層(108)及び光閉じ込め層であるp型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N層(109)を順に積層している。これらの層は、下部光ガイド層(105)及びn型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N層(104)と同様に組成、層厚、正孔濃度を任意に変更できる。p型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N層(109)に接する最上層にp型Ga<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>層(110)が積層され、その表面に電流狭窄を目的とする絶縁膜(111)を介してストライプ状にp型電極(112a)が形成されている。また、n型電極(112b)は、微傾斜Ga<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>裏面に形成されている。図1は、微傾斜n型Ga<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>基板を用いた例であるが、微傾斜p型Ga<sub>0.99</sub>N<sub>0.01</sub>基板を用いることも可能であって、その際の素子は図1に示す構造の導電型を入れ替えたもの、つまり、n型層をp型層に、p型層をn型層にそれぞれ置き換え、n型電極を発光素子最上面に、p型電極を基板裏面に形成した構造となる。

## 【0018】

図4に本実施例の製造に使用したMOCVD装置の概略図を示す。図中、401は $\langle 0001 \rangle$ 方向から $\langle 11-20 \rangle$ あるいは $\langle 1-100 \rangle$ 方向に $0.05^\circ$ から $0.2^\circ$ 傾斜した(0001)面Ga<sub>2</sub>N基板であり、カーボンサセプタ(402)上に配置されている。サセプタの中には、やはりカーボン製抵抗加熱用ヒーターが配置されており、熱電対により基板温度をモニターし、制御することができる。403は二重の石英でできた水冷反応管である。V族原料としては、アンモニア(406)を使用し、III族原料としては、トリメチルガリウム(以下、TMGと言う)、トリメチルアルミニウム(以下、TMAと言う)、トリメチルインジウム(以下、TMIと言う)(407a~407c)を窒素ガスまたは水素ガスでバブリングして使用した。また、n型のドナードーピング原料としてはSiH<sub>4</sub>(409)を使用し、p型のアクセプタードーピング原料としては、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム(以下、Cp<sub>2</sub>Mgと言う)(407d)を使用した。各原料は、マスフローコントローラ(408)で正確に流量を制御して原料入り口(404)より反応管に導入されて、排気ガス出口(405)より排出される。

## 【0019】

次に、窒化物系化合物半導体レーザ/発光ダイオードを形成する結晶成長手順について、代表的な例を図1を参照しながら説明する。

## 【0020】

まず、基板(101)を洗浄して、結晶成長装置内に設置する。基板は、NH<sub>3</sub>雰囲気中1100℃程度の温度で約10分程度熱処理を施し、その後温度を500℃~600℃程度に降温する。温度が一定になれば、キャリアガスを窒素に替え、窒素ガスの全流量を10l/min、アンモニアを約3l/min流し、数秒後、TMGを約20μmol/min流し、約1分間低温でのバッファ層としてのGa<sub>2</sub>N膜(102)の成長を行った。成長した膜の厚さは約20nmである。その後、TMGの供給を停止し、温度を1050℃まで昇温し、再びTMGを約50μmol/minとSiH<sub>4</sub>ガスを約10nmol/min供給してn型のGa<sub>2</sub>N膜(103)を約4μm成長する。次に、TMAを10μmol/min

min 供給し、 $0.5\ \mu\text{m}$ の厚さのn型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 膜(104)を成長する。この層は光閉じ込め層であり、発光ダイオードを製造する際には不要である。次に、TMAの供給を停止し、約 $0.1\ \mu\text{m}$ 厚さの $\text{Ga}\text{N}$ 膜(105)を成長する。この層は、光ガイド層であり、発光ダイオードを製造する際には不要である。その後、 $\text{SiH}_4$ とTMGの供給を停止し、基板の温度を $850^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ 程度まで低下させる。この温度は、発光素子の発光波長を決定する一つのパラメータとなり、低温ほど発光波長が長くなる傾向を示す。上述した基板温度は、紫～緑の発光素子を作製するための温度であり、必要な波長帯が紫～緑の波長帯になれば、基板温度をかえても問題はない。温度が安定すると、TMGを $10\ \mu\text{mol}/\text{min}$ 、TMIを $10\ \mu\text{mol}/\text{min}$ で供給し、 $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ からなる活性層(106)を形成する障壁層を約 $5\ \text{nm}$ の厚さになるように成長する。活性層成長時には、 $\text{SiH}_4$ を $10\ \text{nmol}/\text{min}$ 程度流しても良い。障壁層の成長終了後、一旦TMGとTMIの供給を停止し、キャリアガスと $\text{NH}_3$ ガスを流しながら、1秒～60分間の成長中断を行う。その後、再び、TMGを $10\ \mu\text{mol}/\text{min}$ 、TMIを $50\ \mu\text{mol}/\text{min}$ 供給し、 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ からなる活性層の井戸層を約 $3\ \text{nm}$ の厚さになるように成長する。井戸層成長後、再びTMGとTMIの供給を停止し、キャリアガスと $\text{NH}_3$ ガスを流しながら、1秒～60分間の成長中断を行う。この活性層となる井戸層と障壁層の成長を繰り返し、必要な層数の多重量子井戸を成長した後、最後に障壁層を成長して活性層(106)の成長を終了する。通常の場合、井戸層の層数は、2層から5層にするのが最も発光効率の良い素子ができることがわかっている。活性層成長後に、 $\text{InGa}\text{N}$ 膜の昇華を防止する目的で、TMGを $10\ \mu\text{mol}/\text{min}$ 、TMAを $5\ \mu\text{mol}/\text{min}$ 、及び $\text{Cp}_2\text{Mg}$ を供給し、約 $30\ \text{nm}$ の厚さの $\text{AlGa}\text{N}$ 層(107)を成長する。その後、TMG、TMA、 $\text{Cp}_2\text{Mg}$ の供給を停止し、基板温度を再び $1050^\circ\text{C}$ に昇温する。昇温後、TMGを $50\ \mu\text{mol}/\text{min}$ と $\text{Cp}_2\text{Mg}$ を供給し、光ガイド層となる $\text{Ga}\text{N}$ 層(108)を $0.1\ \mu\text{m}$ 成長する。本層は発光ダイオードを製造する際には不要である。次に、TMAを $10\ \mu\text{mol}/\text{min}$ 供給し、 $0.5\ \mu\text{m}$ の厚さのp型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 膜(109)を成長する。この層は光閉じ込め層であり、発光ダイオ

ードを製造する際には不要である。成長終了後、TMAの供給を停止し、コンタクト層となるp型Ga<sub>0.5</sub>N層(110)を約0.5 $\mu$ m成長し、終了後、TMGとCp<sub>2</sub>Mgの供給を停止して基板加熱を終了する。

#### 【0021】

図5に活性層近傍の成長温度と各原料の供給量を示す。図中、501、502、503、504、505及び506は各々、成長中断、障壁層の成長、井戸層の成長、n型Ga<sub>0.5</sub>N膜の成長、p型Ga<sub>0.5</sub>Nの成長、及びAlGa<sub>0.5</sub>N昇華防止層の成長を行っている期間を示す。

#### 【0022】

温度が室温になれば、結晶成長装置より基板を取りだし、反応性イオンエッチングを用いて、一部のn型Ga<sub>0.5</sub>Nを露出し、必要な形状の絶縁膜(111)とp型電極(112a)とn型電極(112b)を蒸着法により形成する。また、光を取り出す端面は、基板を劈開することで形成する。

#### 【0023】

発子ダイオードを作製する場合は、劈開による端面は必要なく、p型電極側またはn型電極側から光を透過させて使用する。

#### 【0024】

本実施の形態では、低温バッファ層としてGa<sub>0.5</sub>N層を成長した場合について記述したが、この層は省略することも可能であり、Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N ( $0 \leq x \leq 1$ )を使用しても発光素子を作製する上でなんら問題がない。さらに、NH<sub>3</sub>雰囲気中の熱処理を省略することも可能であり、不活性ガスを主とするキャリアガスとNH<sub>3</sub>雰囲気中で昇温し、TMG及び／又はSiH<sub>4</sub>の導入と同時に下層のGa<sub>0.5</sub>N層の成長から行うこともできる。

#### 【0025】

また、基板としてGa<sub>0.5</sub>Nを使用する場合には、水素雰囲気中の熱処理と低温でのバッファ層の成長は行う必要がなく、昇温は、不活性ガスを主とするキャリアガスとNH<sub>3</sub>雰囲気中で行い、TMG及び／またはSiH<sub>4</sub>の導入と同時に下層のGa<sub>0.5</sub>N膜の成長から行うことができる。

#### 【0026】



以上の方法で作製した発光素子は、従来のものに比べて、低駆動電圧及び電流で動作し、より強い発光強度を有する。レーザーにおいては、p型層のコンタクト抵抗が低いことにより発熱が抑えられ、劣化の進行が極めて遅く、素子の長寿命化が実現できる。これは、微傾斜GaN基板上に発光素子を作製することにより、整然としたステップフロー成長が実現され、結晶中の窒素空孔や貫通転位が著しく減少し、特にp型ドーパントであるMgが水素との結合を伴わない単体で取り込まれやすくなることにより、成長後になんら後処理を必要とすることなくアクセプタードーピング層が低抵抗のp型導電性を有するため、活性層にダメージを与える熱処理を省略できることと、基板から活性層に至るまでの下地層の層厚を少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の厚さとするこゝで、基板最表面のステップが平坦化されて障壁層及び井戸層の厚さの揺らぎを抑制した均一な活性層を得ることができ、及び窒素空孔や貫通転位の減少と成長中断によって活性層のIn組成が均一化し、非発光となるIn凝集領域をなくすことによって実現されている。特に、Inを含む窒化物系化合物半導体は、高温では化学的に不安定な状態で成長しており、さらに膜中を貫通する転位がInを凝集させる働きをするので、Inを含む窒化物系化合物半導体層成長直後は、結晶が良好な状態で存在していない。そのため、まず、微傾斜基板を用いて少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の厚膜となる窒化物系化合物半導体層を成長させることによって、貫通転位密度を減少させるとともに最表面を平坦化させ、さらに、窒素雰囲気中で熱に曝すことにより、Inを含む窒化物系化合物半導体中のIn凝集が解消されて安定な相状態に落ち着き、結晶状態が良好なものに移行する。特に、発光に寄与する井戸層に隣接している障壁層の結晶状態が井戸層の結晶品質に大きく影響を与えていた。

## 【0027】

## (実施例1)

本実施例では、微傾斜基板を用いて、作製した発光ダイオードについて、基板微傾斜角と発光素子中に存在する貫通転位密度、表面粗さ、及び電流注入時の発光強度の関係を示す。

## 【0028】

$\langle 0001 \rangle$ 方向から $\langle 11-20 \rangle$ 或いは $\langle 1-100 \rangle$ 方向に $0.02^\circ$

から $5^\circ$  傾斜させて鏡面研磨した(0001)面Ga<sub>2</sub>N基板を用いて、実施の形態で示した方法で、窒化物系化合物半導体層を成長する。

#### 【0029】

活性層の成長条件は、n型Ga<sub>2</sub>N層を成長後、NH<sub>3</sub>を流しながら基板温度を一定の温度になるように調整する。基板温度が安定した時点で、TMG、TMI及びSiH<sub>4</sub>を各々10 μmol/min、10 μmol/min及び5 nmol/minを導入し、活性層の障壁層となるIn<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>Nを約5 nmの厚さで成長した。続いて、TMG、TMI及びSiH<sub>4</sub>を各々10 μmol/min、50 μmol/min及び5 nmol/minを導入し、活性層の井戸層となるIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nを約3 nmの厚さで成長した。井戸層成長後、TMGの供給量を10 μmol/minに減少し、再び活性層の障壁層を成長した。障壁層成長後、井戸層を成長する過程を繰り返す、最後に障壁層を成長して実施の形態に記した方法にてInGa<sub>2</sub>Nの昇華を防止する目的のAlGa<sub>2</sub>N膜を30 nm程度成長した。本実施例では、活性層を形成する井戸層の層数は3層で素子を作製した。AlGa<sub>2</sub>N成長後は、実施の形態に示す方法でp型層を成長したもの及び、電極形成等の過程を経て発光ダイオードとした試料を作製した。

#### 【0030】

この方法で作製し、電極形成していない試料のMgドープ層をホール測定により評価して正孔濃度プロットした結果を図6に示す。また、断面TEM観察して貫通転位密度を評価して段差計にて表面粗さを測定した結果を図7に示す。図中、●は<0001>から<1-100>への傾斜、○は<0001>から<11-20>への傾斜角をあらわしている。いずれの場合も、基板傾斜角が0.02から0.045°及び2.1°から5°の範囲では基板表面の傾斜によって、引き起こされる結晶成長不良により高密度の貫通転位と表面荒れが発生しており、正孔濃度が極めて低くなりホール測定が評価不能であった。また、活性層中にInの凝集による数nm径のドット状領域が多数見られた。傾斜角度が0.05°から2°の範囲では、貫通転位が著しく減少し、正孔濃度は少なくとも $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上と、as grownで実用上十分な値が得られている。さらに表面荒れが個々の量子井戸層厚より十分小さい1.8 nm以下に改善された。断面TEM観察

により、下地層のn型Ga<sub>0.9</sub>Nの成長段階から表面平坦性が向上していることがわかった。貫通転位の減少によって、活性層中のIn凝集が解消された結果、大きく不均一なドット状領域がほとんど見られなくなり、下地層の平坦性向上によって量子井戸活性層の層厚揺らぎが改善された。

## 【0031】

電極を形成して発光素子した試料に20mAの電流を流した場合の発光強度を<0001>方向から<11-20>及び<1-100>方向への基板傾斜角に対して調査した結果を図8に示す。また、活性層の成長温度を700℃、750℃、800℃と変えて作製した場合についての結果を図9に示す。図9において、●は成長温度が700℃の時、○は750℃の時、△は800℃の時である。図8、図9より、基板傾斜角の発光強度に対する影響は成長温度に若干変化するがいずれも0.05°から2°の基板傾斜角で発光強度が増加している。図7、図8、図9の結果から、貫通転位と発光強度の相関が明らかであり、本発明により従来技術で作製した場合に比べてより低い駆動電流で同等以上の発光強度が得られたことが判った。これは、本発明によって発光に寄与しない電流経路が減少したことを意味する。本実施例では、活性層の井戸層の層数が3層の例について記述したが、2層、及び4層から10層までの多重量子井戸についての効果は本実施例と同様であった。

## 【0032】

また、同様の方法でレーザ素子を作製した場合においても、0.05°から2°の基板微傾斜Ga<sub>0.9</sub>N基板を用いることで、発光強度に応じて発振を開始するしきい値電流密度が低くなり、また、従来に比べて同一電流に対する発光強度が向上することがわかった。

## 【0033】

## (実施例2)

実施例1と同様の方法により、活性層の成長温度を750℃に固定して、n型Ga<sub>0.9</sub>N層を変えて作製した発光素子について、基板表面から活性層に至るまでの下地層の総膜厚に対して表面粗さをプロットした結果を図10に示す。図中●は<1-100>方向への傾斜角が0.15°、○は<1-100>方向への傾斜

角が $5^\circ$ 、◆は $\langle 11-20 \rangle$ 方向への傾斜角が $1.7^\circ$ 、◇は $\langle 11-20 \rangle$ 方向への傾斜角が $0.04^\circ$ の場合を示している。方向によらず、傾斜角が $0.15 \sim 1.7$ の範囲であれば、膜厚の増加と共に最表面の平坦性が改善されることがわかる。また、基板から活性層までの総膜厚が $1 \mu\text{m}$ 以上として発光素子を作製した場合には、量子井戸構造の個々の周期膜厚に比べて最表面の粗さが小さくなっており、少なくとも活性層より下地層が少なくとも $1 \mu\text{m}$ 以下であれば良好な量子井戸構造が作製できることが分かる。本実施例ではGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>膜の厚さを変えた結果を示したが、InGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>或いはAlGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>でも同じ結果を示した。また、組成の違うInAlGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>複数層であっても同じ傾向であり、それらの総膜厚が少なくとも $1 \mu\text{m}$ 以上であれば、組成や層数によらず最表面の平坦性が向上した。

## 【0034】

微傾斜させた鏡面研磨Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>基板上にn型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層の厚さを変えて作製した発光素子について、電極に電流を20mA流した場合の基板表面から活性層に至るまでの下地層の層厚と発光強度との関係をプロットした結果を図11に示す。図中●は $\langle 1-100 \rangle$ 方向への傾斜角が $0.15^\circ$ 、○は $\langle 11-20 \rangle$ 方向への傾斜角が $0.17^\circ$ 傾斜したGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>基板を用いた場合を示す。いずれの場合も活性層までの下地層の総膜厚が $1 \mu\text{m}$ 以上とすることにより、発光強度が増加していることが分かる。これは、表面平坦性が向上したことによって活性層の層厚揺らぎとIn組成不均一がより小さくなった結果であると考えられる。

## 【0035】

本実施例では、活性層の井戸層の層数が3層の例について記述したが、2層、及び4層から10層までの多重量子井戸についての効果は本実施例と同様であった。

## 【0036】

また、同様の方法でレーザ素子を作製した場合においても、 $0.05^\circ$ から $2^\circ$ の基板微傾斜Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>基板上に、活性層膜厚が $1 \mu\text{m}$ 以上となるように作製したレーザは、発光強度に応じて発振を開始するしきい値電流密度が低くなり、また、従来に比べて同一電流に対する発光強度が向上することがわかった。

## 【0037】

## (実施例3)

本実施例では、微傾斜基板上に成長中断を用いて作製した障壁層と活性層を持つ発光ダイオードについて電流注入時の発光強度と、活性層及び障壁層成長後の成長中断時間との関係を示す。

## 【0038】

基板として $\langle 0001 \rangle$ 方向から $\langle 1-100 \rangle$ 方向に $0.15^\circ$ 傾斜角をつけて鏡面研磨した $(0001)$ 面GaN基板を用い、実施の形態で示した方法で順次、窒化物系化合物半導体層を成長した。

## 【0039】

活性層は、まず、 $n$ 型GaN層を成長後、 $\text{NH}_3$ を流しながら基板温度を一定の温度になるように調整して、基板温度が安定した時点で、TMG、TMI及び $\text{SiH}_4$ を各々 $10\mu\text{mol}/\text{min}$ 、 $10\mu\text{mol}/\text{min}$ 及び $5\text{nmol}/\text{min}$ 導入し、活性層を形成する障壁層である $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ を約 $5\text{nm}$ の厚さで成長した。その後、TMG、TMI及び $\text{SiH}_4$ の供給を一旦停止し、キャリアガス及び $\text{NH}_3$ ガスを供給したまま一定の成長中断を行う。その後、再びTMG、TMI及び $\text{SiH}_4$ を各々 $10\mu\text{mol}/\text{min}$ 、 $50\mu\text{mol}/\text{min}$ 及び $5\text{nmol}/\text{min}$ 導入し、活性層の井戸層となる $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ を約 $3\text{nm}$ の厚さで成長した。井戸層成長後、TMGの供給量を $10\mu\text{mol}/\text{min}$ に減少し、再び活性層の障壁層を成長した。障壁層成長後、一定期間の成長中断を介し井戸層を成長する過程を繰り返し、最後に障壁層を成長して実施の形態に記した方法にて $\text{InGaN}$ の昇華を防止する目的の $\text{AlGaN}$ 膜を $30\text{nm}$ 程度成長した。本 $\text{AlGaN}$ 膜と活性層が終端する $\text{InGaN}$ 障壁層の間には成長中断を設けても構わないし、設けなくても構わない。但し、井戸層の層数が2層以下の場合には、終端する障壁層成長後にも成長中断を設けたほうが発光素子の電流注入による発光強度が高くなることがわかっている。本実施例では、活性層を形成する井戸層の層数は3層で素子を作製した。

## 【0040】

AlGaIn成長後は、実施の形態に示す方法でp型層を成長し、電極形成等の過程を経て発光ダイオードを作製した。

#### 【0041】

この方法で作製した発光ダイオードに20mAの電流を流した際の発光強度を、障壁層成長後の成長中断時間をパラメータとして調査した結果を図12に示す。図中、●は多重量子井戸活性層の成長温度が700℃の時、○は750℃の時、△は800℃の時であり、また、強度400の所に引いてある波線は、各々の成長温度での成長中断時間が0秒の場合の発光強度であり、丸または三角で示した強度が発光強度の平均値である。

#### 【0042】

図8及び図9との比較で明らかなように、微傾斜基板に加えて、成長中断を用いることにより、さらに発光強度が増大することがわかる。

#### 【0043】

図12に示すように、成長中断による発光強度への影響は、成長温度により若干変化するが、いずれも1秒以上の成長中断により発光強度は増加している。活性層の成長温度が高い場合、成長中断期間は短く、逆に成長温度が低い場合には成長中断期間が長い方の効果が大きい。図12に示されているように、成長温度が700℃の場合においては、成長中断時間は1秒から約60分程度で効果があり、特に効果が現われる期間は、1秒以上10分以下である。また、成長温度が750℃の場合においては、成長中断時間は1秒から約15分程度で効果があり、特に効果が現われる期間は、1秒以上5分以下であった。

#### 【0044】

また、成長温度が800℃の場合においては、成長中断時間は1秒から約5分程度で効果があり、特に効果が現われる期間は、1秒以上2分以下であった。

#### 【0045】

また、障壁層及び井戸層の一組を形成する際において、成長中断を含めて要する時間が10秒以上120分以下であるときに本効果が最も現れた。

#### 【0046】

本実施例では、 $\langle 0001 \rangle$ 方向から $\langle 1-100 \rangle$ 方向に0.15°傾斜角

をつけて鏡面研磨した(0001)面サファイア基板を使用した例について記述したが、傾斜角が $0.05^{\circ}$ から $2^{\circ}$ の範囲であれば、他の方向への傾斜でも同様の効果を発揮することを確認した。

#### 【0047】

また、本実施例では、活性層の井戸層の層数が3層の例について記述したが、2層、及び4層から10層までの多重量子井戸についての効果は本実施例と同様傾向であり、同様の方法でレーザを作製した場合、障壁層の成長中断をいれて活性層を作製したレーザは、同一電流値に対する発光強度が高く、発光強度に応じて発振を開始するしきい値電流密度が低くなる傾向を示した。

#### 【0048】

##### (実施例4)

本実施例では、 $\langle 0001 \rangle$ 方向から $\langle 1-100 \rangle$ 方向に $0.15^{\circ}$ 傾斜角をつけて鏡面研磨した(0001)面GaN基板を用いて、活性層の障壁層成長後に一定の成長中断時間をおいて成長し、その後、活性層の井戸層成長後にも同様に、一定の成長中断期間を設けて成長した場合の発光ダイオードの電流注入に於ける発光強度と井戸層成長後の成長中断時間との関係を調査した例について報告する。発光ダイオードを形成する各層の成長方法は実施例2に示した方法と同様である。以下、活性層を成長する条件について記述する。

#### 【0049】

まず、n型GaNを成長後、 $\text{NH}_3$ を流しながら基板温度を一定の温度になるように調整する。基板温度が安定した時点で、TMG、TMI及び $\text{SiH}_4$ を各々 $10\mu\text{mol}/\text{min}$ 、 $10\mu\text{mol}/\text{min}$ 及び $5\text{nmol}/\text{min}$ 導入し、活性層の障壁層となる $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ を約 $5\mu\text{m}$ の厚さで成長した。その後、TMG、TMI及び $\text{SiH}_4$ の供給を一旦停止し、キャリアガス及び $\text{NH}_3$ ガスを供給したまま一定の成長中断を行う。その後、再びTMG、TMI及び $\text{SiH}_4$ ガスを各々 $10\mu\text{mol}/\text{min}$ 、 $15\mu\text{mol}/\text{min}$ 及び $5\text{nmol}/\text{min}$ 導入し、活性層の井戸層となる $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ を約 $5\mu\text{m}$ の厚さで成長した。その後、TMG、TMI及び $\text{SiH}_4$ の供給を一旦停止し、キャリアガス及び $\text{NH}_3$ ガスを供給したまま一定の成長中断を行う。障壁層成長後及び井戸層

成長後、各々一定期間の成長中断を介し、各々の層が隣接するように成長する過程を繰り返し、最後に障壁層を成長して実施の形態に記した方法にて  $\text{InGaN}$  の昇華を防止する目的の  $\text{AlGaIn}$  膜を 30 nm 程度成長した。本  $\text{AlGaIn}$  膜と、活性層が終端する  $\text{InGaIn}$  障壁層の間には、成長中断を設けても構わないし、設けなくても構わない。但し、井戸層の層数が 2 層以下の場合には、終端する障壁層成長後にも成長中断を設けたほうが、発光素子への電流注入による発光強度が強くなることがわかっている。本実施例では、活性層を形成する井戸層の層数は 3 層で素子を作製した。また、障壁層成長後の成長中断時間は、60 秒とした。

## 【0050】

この方法で作製した発光ダイオードに 20 mA の電流を流した際の発光強度を、井戸層成長後の成長中断時間をパラメータとして調査した結果を図 13 に示す。図中、●は多重量子井戸活性層の成長温度が 700℃ の時、○は 750℃ の時、△は 800℃ の時、強度 400 の所に引いてある波線は、各々の成長温度での成長中断時間が 0 秒の場合の発光強度であり、丸または三角で示した強度が発光強度の平均値である。

## 【0051】

図 8 と図 9 との比較で明らかなように、微傾斜基板に加えて、成長中断を用いることにより、さらに発光強度が増大することがわかる。

## 【0052】

図 13 に示されているように、井戸層成長後の成長中断による発光強度への影響は成長温度により若干変化するが、いずれも 1 秒以上の成長中断により発光強度は増加している。活性層の成長温度が高い場合、成長中断時間は短く、逆に成長温度が低い場合、成長中断時間は長い方が効果的である。

## 【0053】

また、図 13 に示されているように、成長温度が 700℃ の場合においては、成長中断時間は 1 秒から約 60 分程度で効果があり、特に効果が現われる期間は 1 秒以上 10 分以下である。また、成長温度が 750℃ の場合においては、成長中断時間は 1 秒から約 15 分程度で効果があり、特に効果が現われる期間は 1 秒



以上5分以下であった。

【0054】

成長温度が800℃の場合においては、成長中断時間は1秒から約5分程度で効果があり、特に効果が現われる期間は1秒以上2分以下であった。

【0055】

また、障壁層を成長後、成長中断を行わずに井戸層を成長後のみ成長中断を行った場合には、発光強度への若干の効果はあったものの、図12に示した程の大きな効果は確認できず、最大で3倍程度の発光強度の増加に止まるのみであった。

【0056】

(実施例5)

本実施例では、基板として<0001>方向から<1-100>方向に0.15°傾斜角をつけて鏡面研磨した(0001)面Ga<sub>2</sub>N基板を用いて、実施例1に示す方法で、発光ダイオードを作製した際、活性層を形成する障壁層成長後の成長中断を行う期間に流すキャリアガスの水素ガスと窒素ガスの混合比を変化させた場合の発光ダイオードの発光特性を調査した結果について記述する。

【0057】

図14に、活性層の成長温度を750℃に固定し、障壁層成長後の成長中断時間を60秒とし、成長中断中に流すキャリアガスの総量を変えずに窒素ガスと水素ガスの比率を変えて供給し作製した発光ダイオードの発光波長と強度の関係を示す。●は発光強度を、○は発光波長を示す。図14に示すように、キャリアガスのN<sub>2</sub>比率が減少するに従って、発光波長は短波長化する傾向にあり、また、発光強度も減少する傾向にある。本傾向は、活性層の成長温度が800℃程度の高温や700℃程度の低温でも同様の傾向を示す。また、障壁層成長後の成長中断だけでなく、井戸層成長後に成長中断を設ける場合においても、成長中断中のキャリアガスとしてN<sub>2</sub>を使用する方が、発光素子の発光強度が強く、波長も長波長になる傾向を示した。

【0058】

(実施例6)

本実施例では、基板として $\langle 0001 \rangle$ 方向から $\langle 1-100 \rangle$ 方向に $0.15^\circ$ 傾斜角をつけて鏡面研磨した $(0001)$ 面GaN基板を用いて、実施例1に示す方法で、発光ダイオードを作製した際、活性層を形成する障壁層成長後の成長中断を行う期間に流す $\text{NH}_3$ ガスの導入量を変化させた場合の成長中断時間と発光強度の関係を調査した結果について記述する。

## 【0059】

図15に、活性層の成長温度を $750^\circ\text{C}$ に固定し、 $\text{NH}_3$ 導入量と成長中断時間を変化させた場合の発光ダイオードの発光強度を測定した結果について示す。

●は $\text{NH}_3 = 5 \text{ l/min}$ の時、○は $\text{NH}_3 = 3 \text{ l/min}$ の時、△は $\text{NH}_3 = 0 \text{ l/min}$ の時である。

## 【0060】

図15に示すように、 $\text{NH}_3$ 導入量がゼロの場合においても、発光強度が増加する事が確認されたが、 $\text{NH}_3$ の導入により、発光強度増加の効果がより顕著に現われており、また、成長中断時間も長く設定できるため製造が容易となる。本傾向は、活性層の成長温度が $800^\circ\text{C}$ 程度の高温や $700^\circ\text{C}$ 程度の低温でも同様の傾向を示す。また、障壁層成長後の成長中断だけでなく、井戸層成長後に成長中断を設ける場合においても同様の傾向を示した。

## 【0061】

実施例1から5において、主に発光ダイオードに本発明を適用した場合について詳細に記載したが、本発明者らの実験によると、レーザ素子のしきい値電流値の低下となる効果を奏するものであった。事実、発光ダイオードで測定して発光強度が高くなった作製方法で形成された活性層及び発光素子構造と、ほぼ同じ構造で作製されたレーザ素子は、低いしきい値電流密度でレーザ発振が確認された。そのため、本発明は、窒化物系化合物半導体で構成される発光素子全般に有効な方法である。

## 【0062】

## 【発明の効果】

以上述べたように、本発明によって、熱処理あるいは電子線照射処理することなく、as grownで少なくとも $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上の正孔濃度を有するp型導電を

示す窒化物系化合物半導体結晶を得ることができ、したがって、本発明の窒化物系化合物半導体発光素子のコンタクト抵抗を低減させて発光素子特性を向上させることができる。また、GaN基板表面から活性層に至るまでの下地層の膜厚を1  $\mu$ m以上とし、多重量子井戸構造を構成する障壁層及び／または井戸層を成長させる際に一定時間の成長中断工程を有することによって、低駆動電流・電圧で発光し、かつ、高輝度の窒化物系化合物半導体発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

窒化物系化合物半導体を用いて作製した発光素子の該略図である。

【図2】

基板表面の傾斜角が大きい場合の成長核形成を模式的に示した図である。

【図3】

$\langle 0001 \rangle$ 方向からの傾斜角を規定し、表面ステップを最適化した場合の成長核形成を模式的に示した図である。。

【図4】

本実施例で使用した結晶成長装置の該略図である。

【図5】

活性層近傍の成長温度と各原料の供給量を表した図である。

【図6】

基板表面の傾斜角と正孔濃度の関係を示した図である。

【図7】

基板表面の傾斜角と貫通転移密度及び、平均表面粗さの関係を示した図である。

【図8】

基板表面の傾斜角と発光素子の発光強度の関係を示した図である。

【図9】

発光層の成長温度を変えた時の基板傾斜角と発光素子の発光強度の関係を示した図である。

【図 1 0】

下地層となる n 型 GaN 層の膜厚と成長最表面の平均粗さとの関係を示した図である。

【図 1 1】

下地層の総膜厚と発光強度との関係を示した図である。

【図 1 2】

障壁層成長後の成長中断時間と発光素子の発光強度の関係を示した図である。

【図 1 3】

井戸層成長後の成長中断時間と発光素子の発光強度の関係を示した図である。

【図 1 4】

キャリアガスの窒素分圧と発光素子の発光強度及び発光波長の関係を示した図である。

【図 1 5】

成長中断中の  $\text{NH}_3$  量と発光素子の発光強度との関係を示した図である。

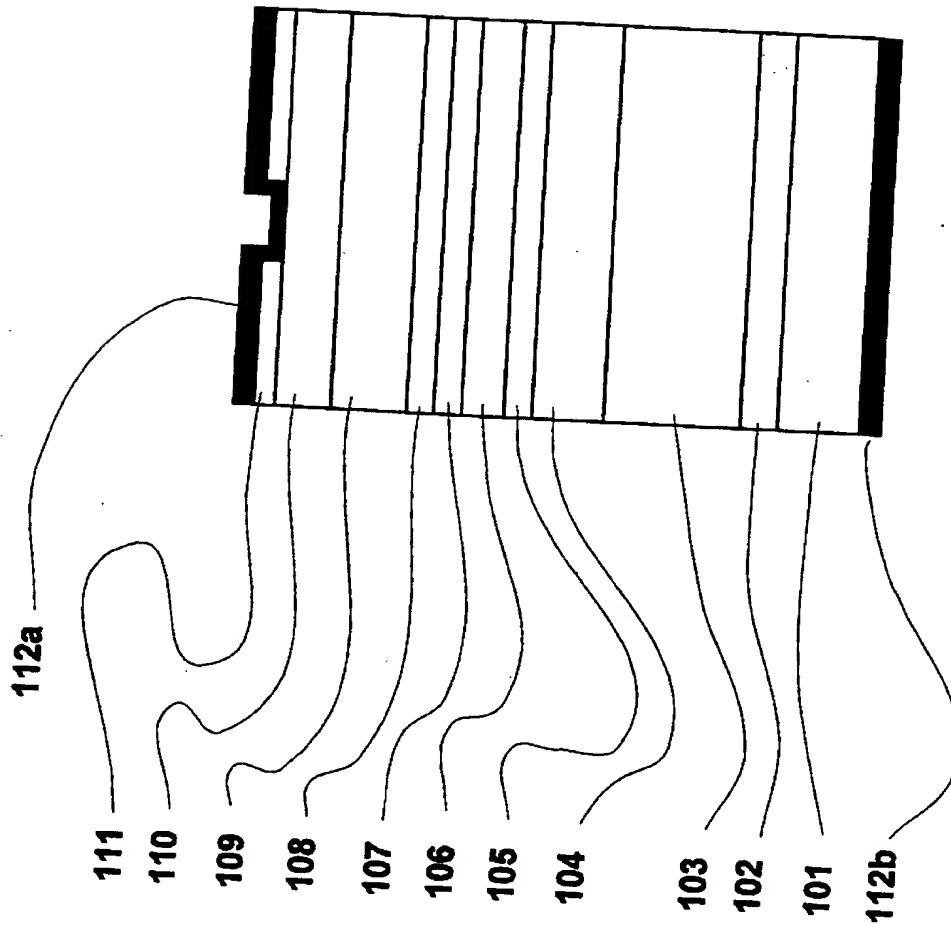
【符号の説明】

- 1 0 1    GaN 基板
- 1 0 2    GaN 層
- 1 0 3    n 型 GaN 層
- 1 0 4    n 型 Al GaN 層
- 1 0 5    下部光ガイド層
- 1 0 6    活性層
- 1 0 7    Al GaN 層
- 1 0 8    GaN 層
- 1 0 9    p 型 Al GaN 層
- 1 1 0    p 型 GaN 層
- 1 1 1    絶縁膜
- 1 1 2 a    p 型電極
- 1 1 2 b    n 型電極
- 2 0 1、3 0 1    GaN 基板

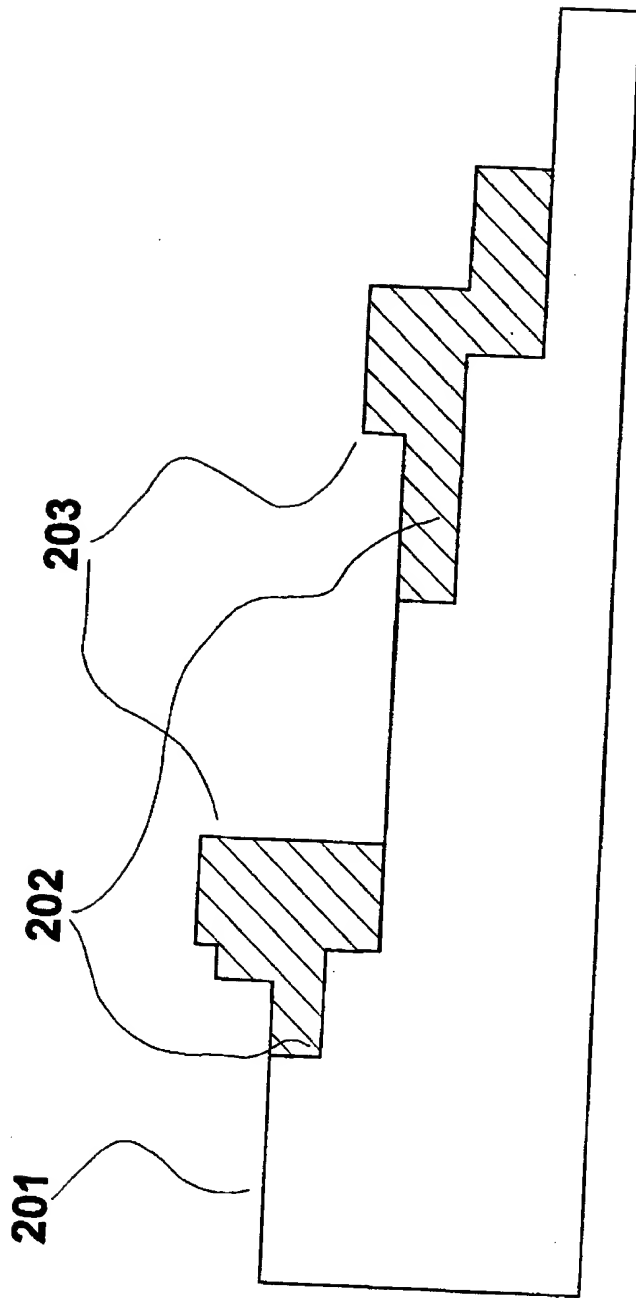
- 202、302 基板表面のステップ
- 203、303 窒化物系化合物半導体の成長核
- 401 基板
- 402 サセプタ
- 403 反応管
- 404 原料入り口
- 405 排気ガス出口
- 406  $\text{NH}_3$
- 407 a TMG
- 407 b TMA
- 407 c TMI
- 407 d  $\text{Cp}_2\text{Mg}$
- 408 マスフローコントローラ
- 409  $\text{SiH}_4$
- 501 成長中断期間
- 502 障壁層の成長期間
- 503 井戸層の成長期間
- 504 n型Ga Nの成長期間
- 505 p型Ga Nの成長期間
- 506 昇華及びMg拡散防止層の成長期間

【書類名】 図面

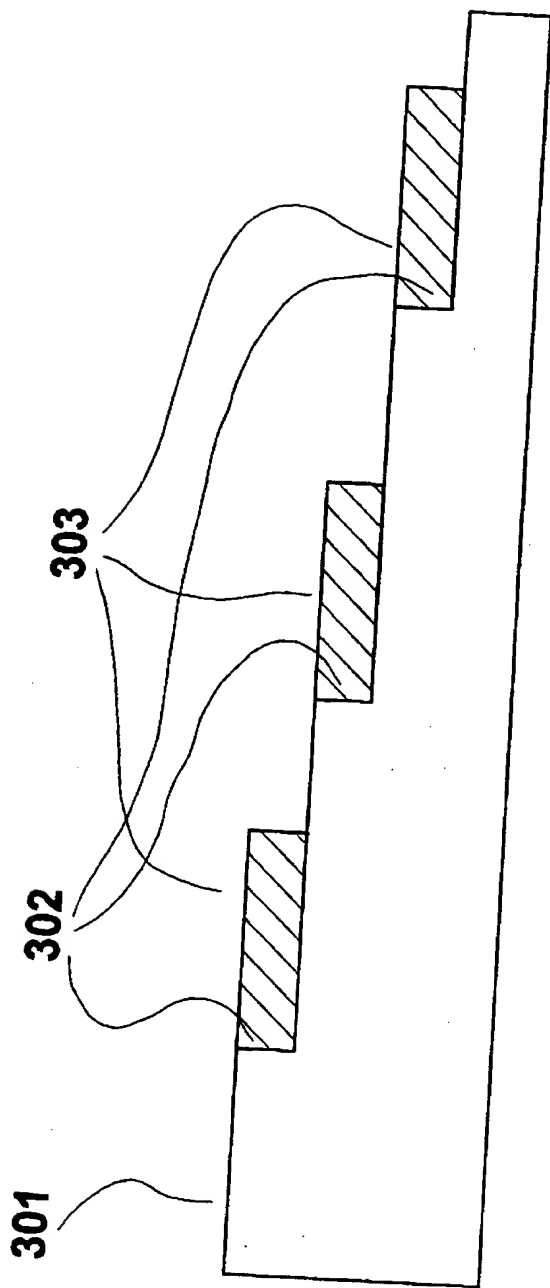
【図1】



【図2】

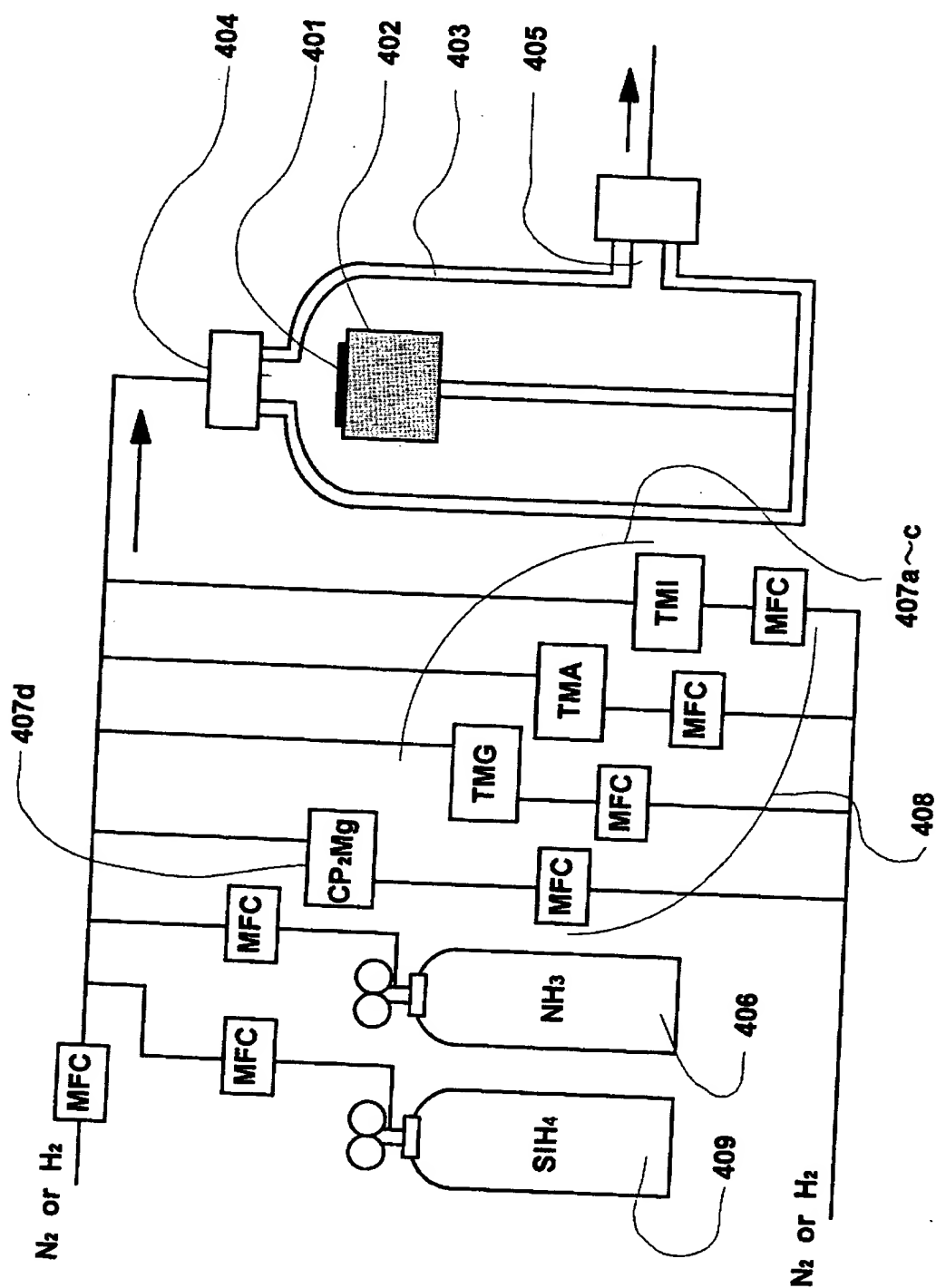


【図3】

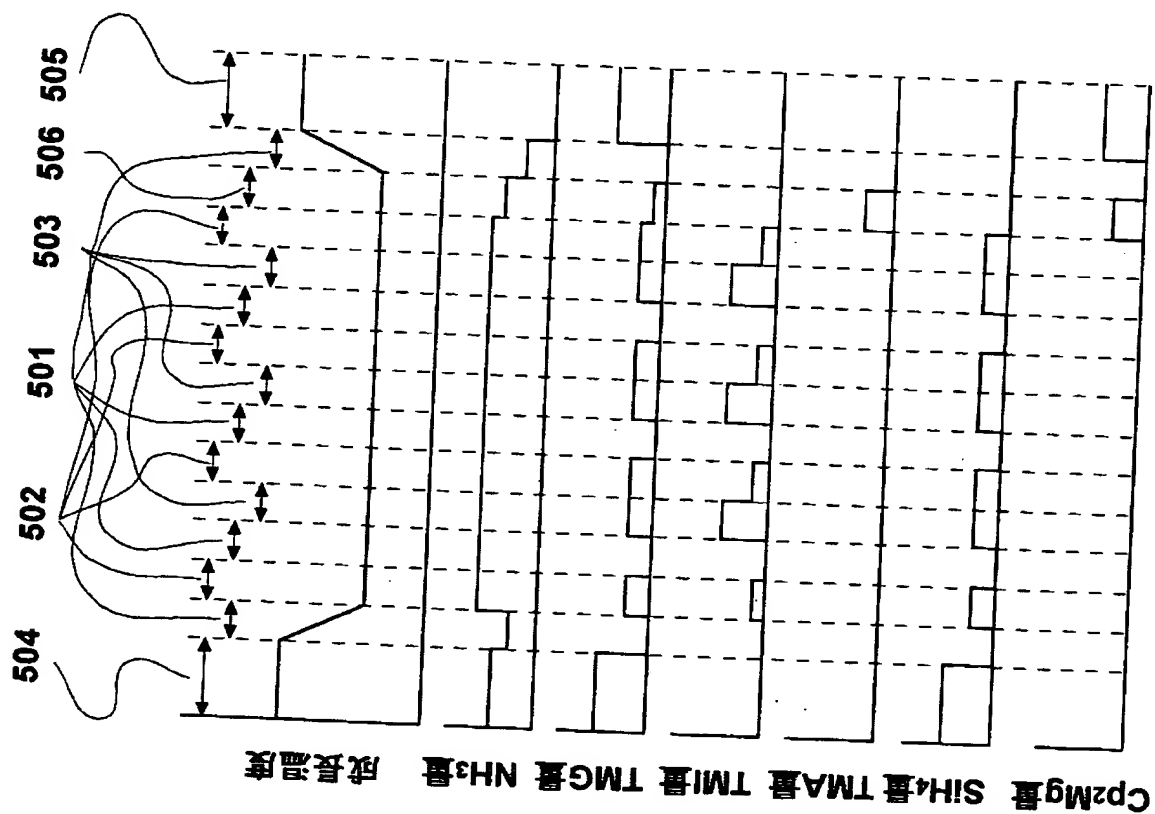




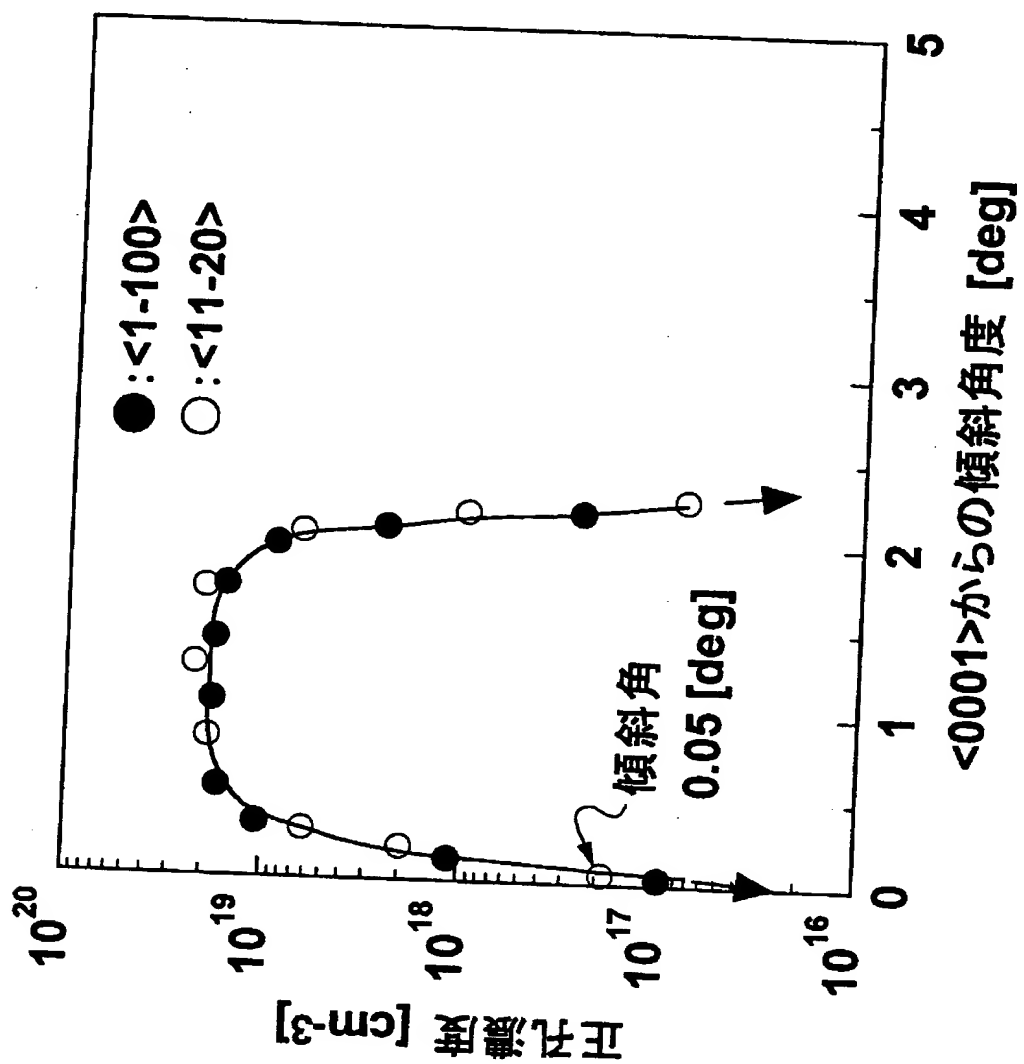
【図 4】



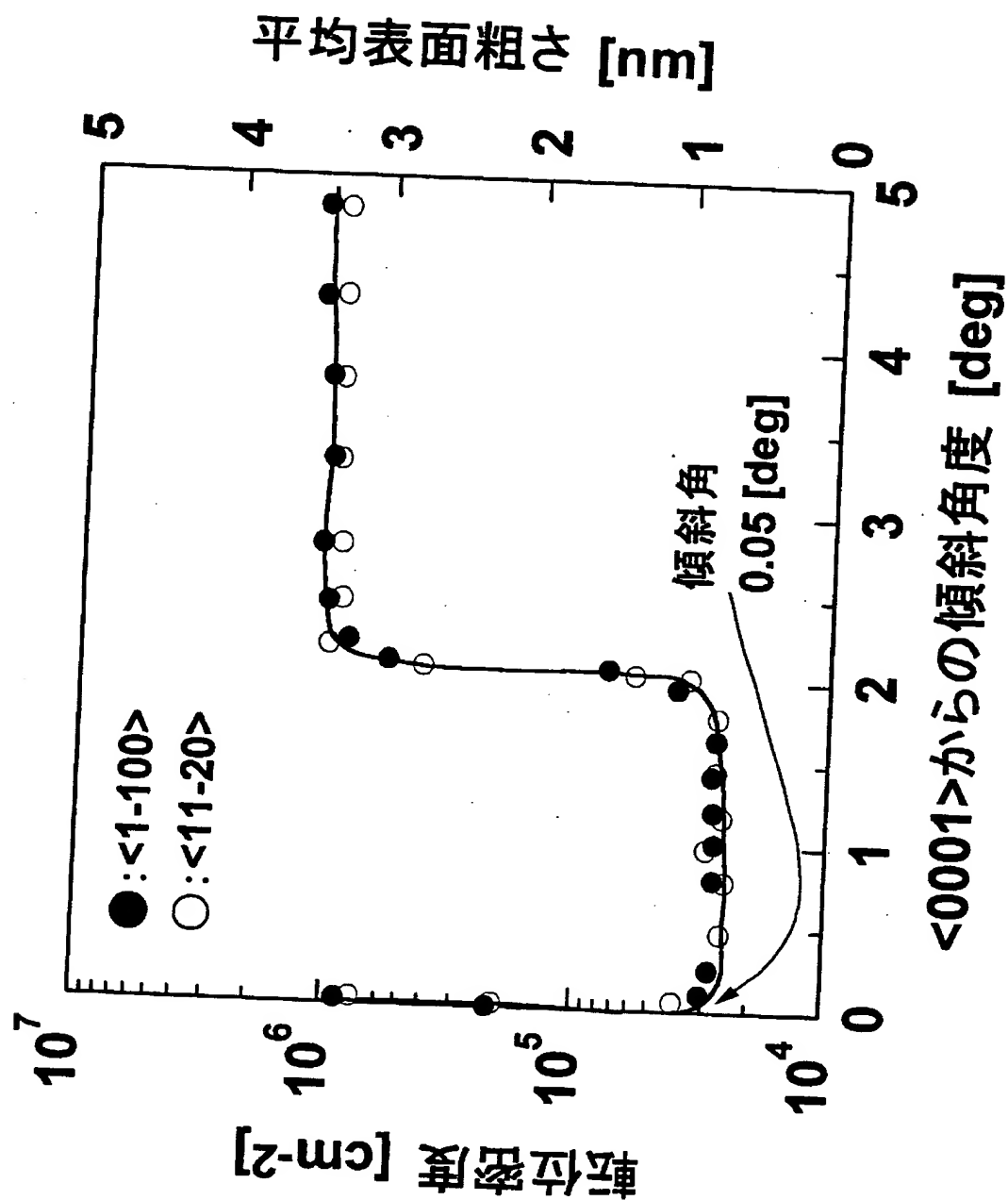
【図5】



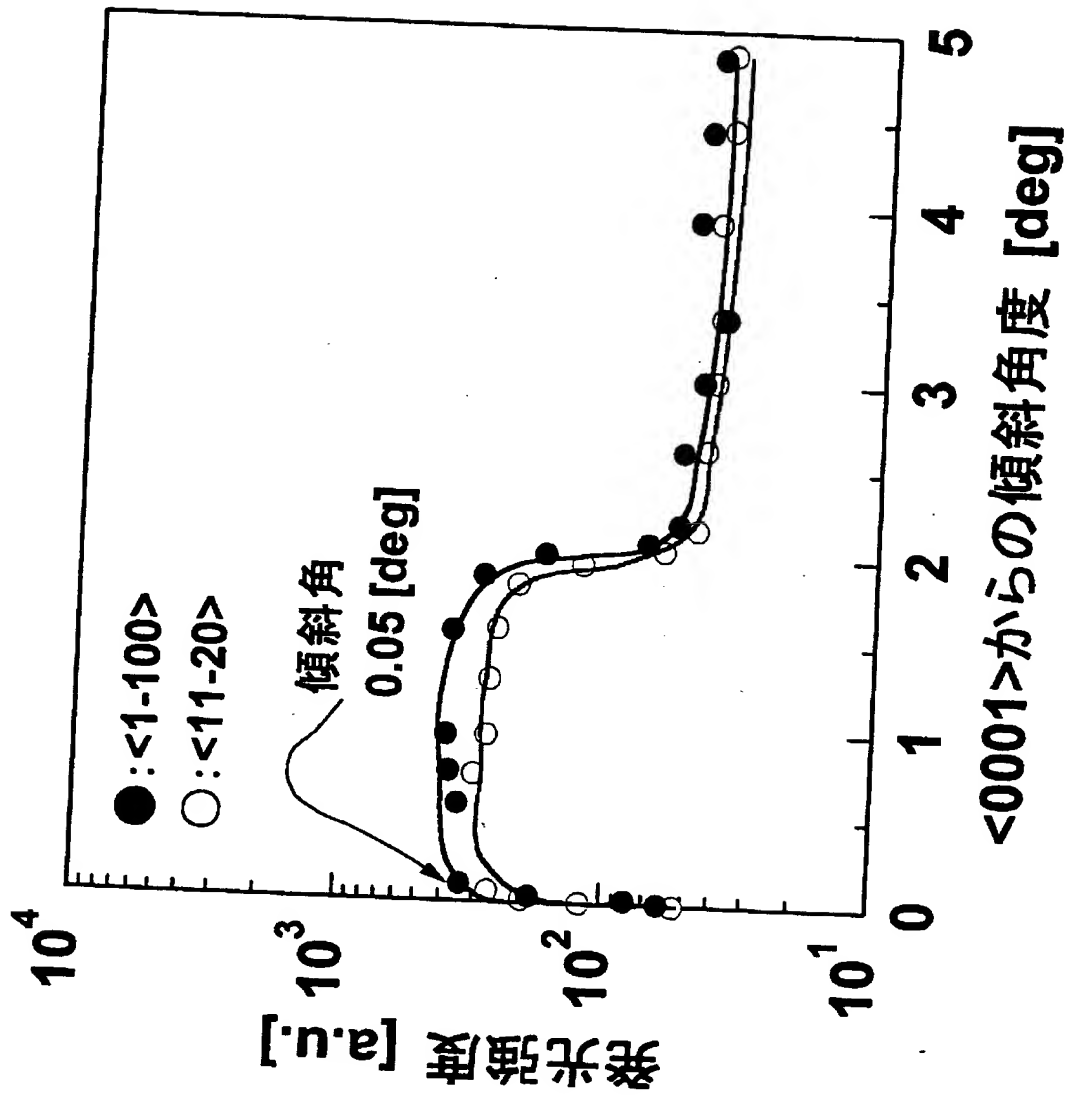
【図6】



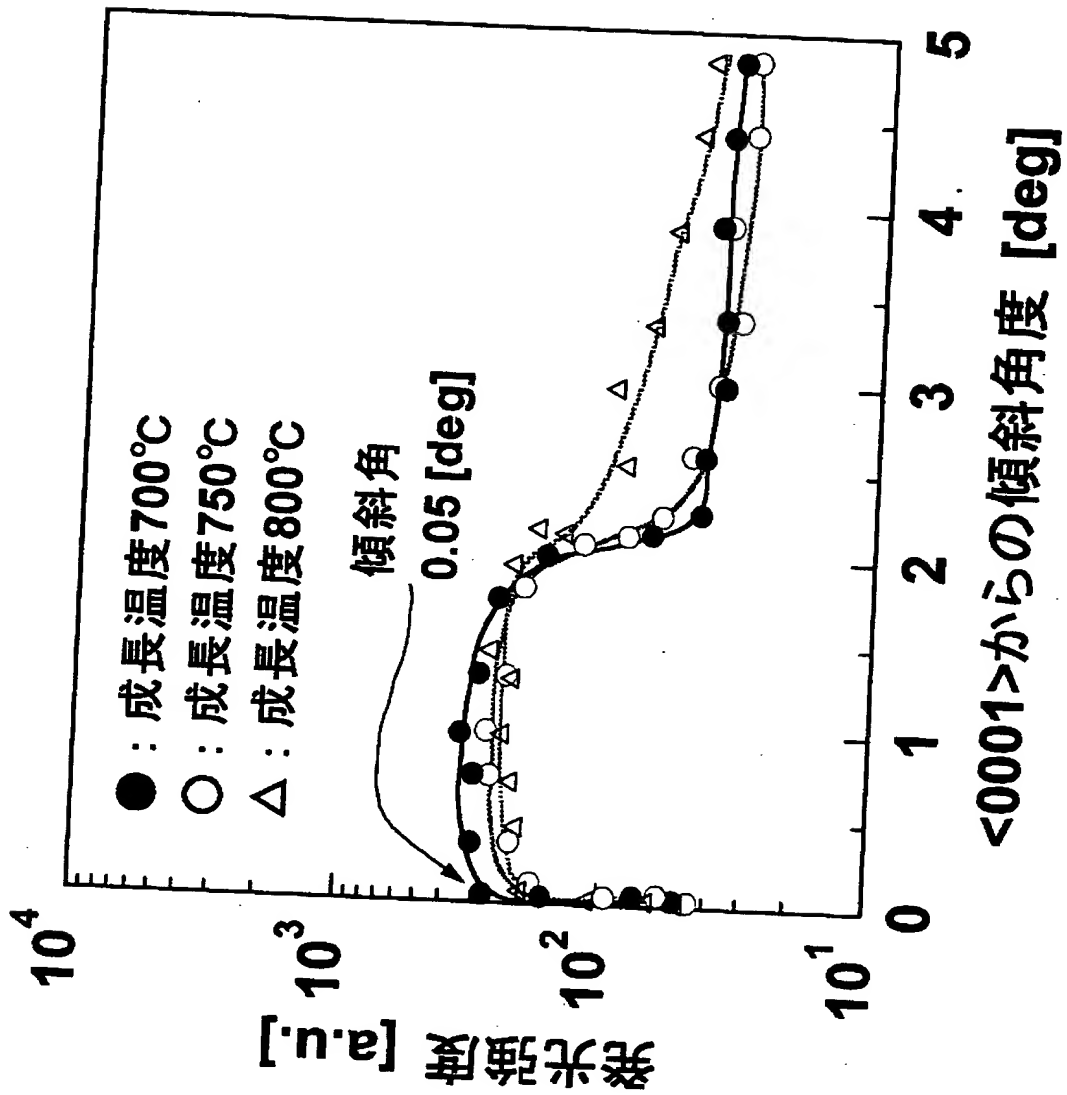
【図7】



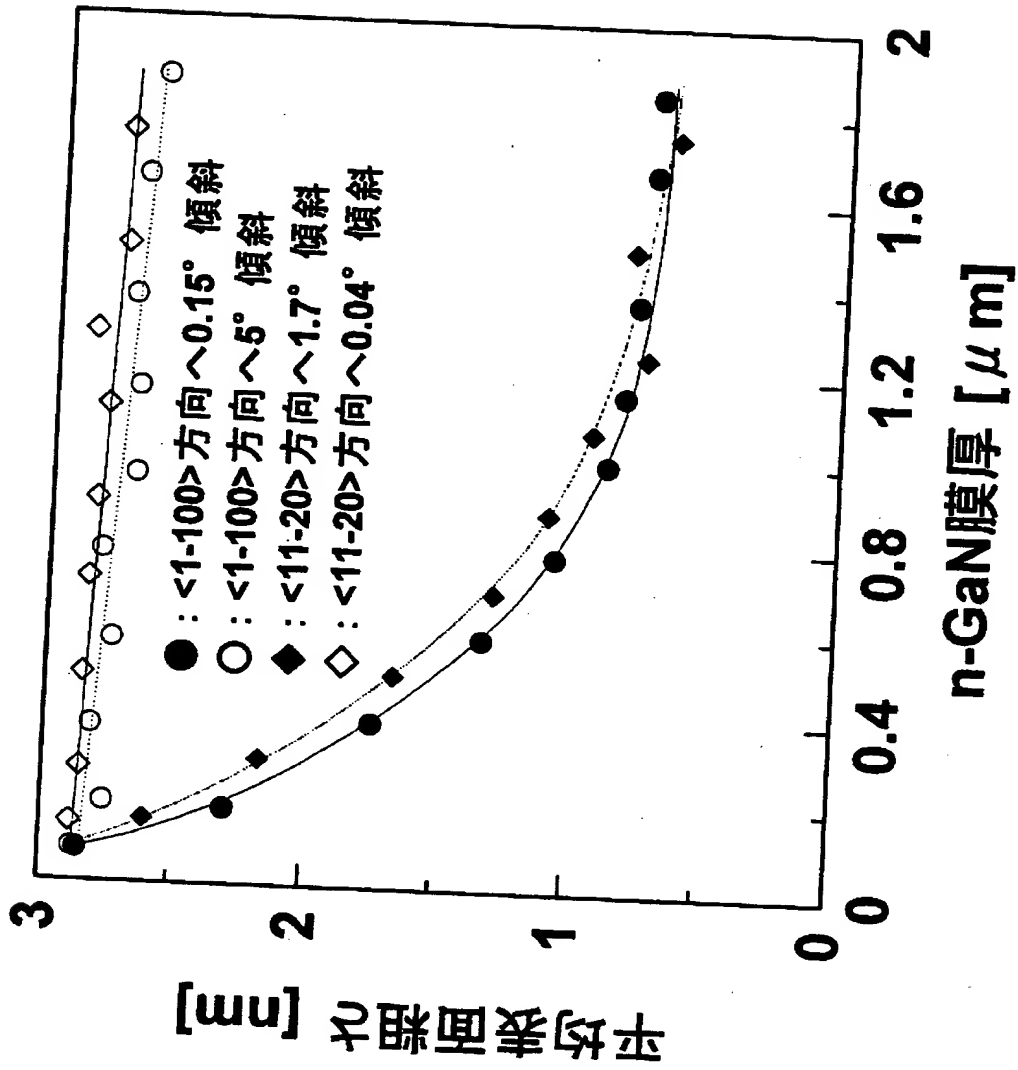
【図 8】



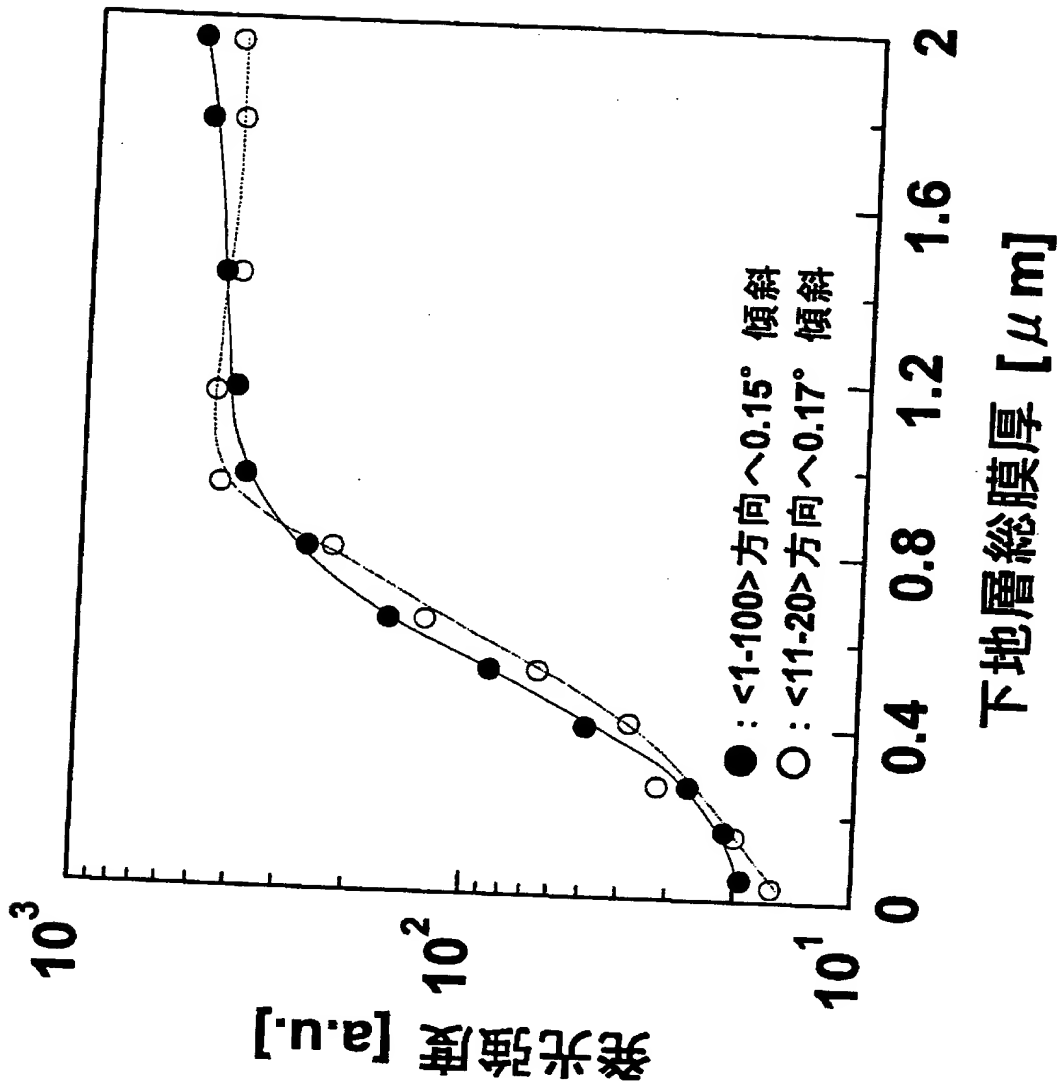
【図9】



【図10】

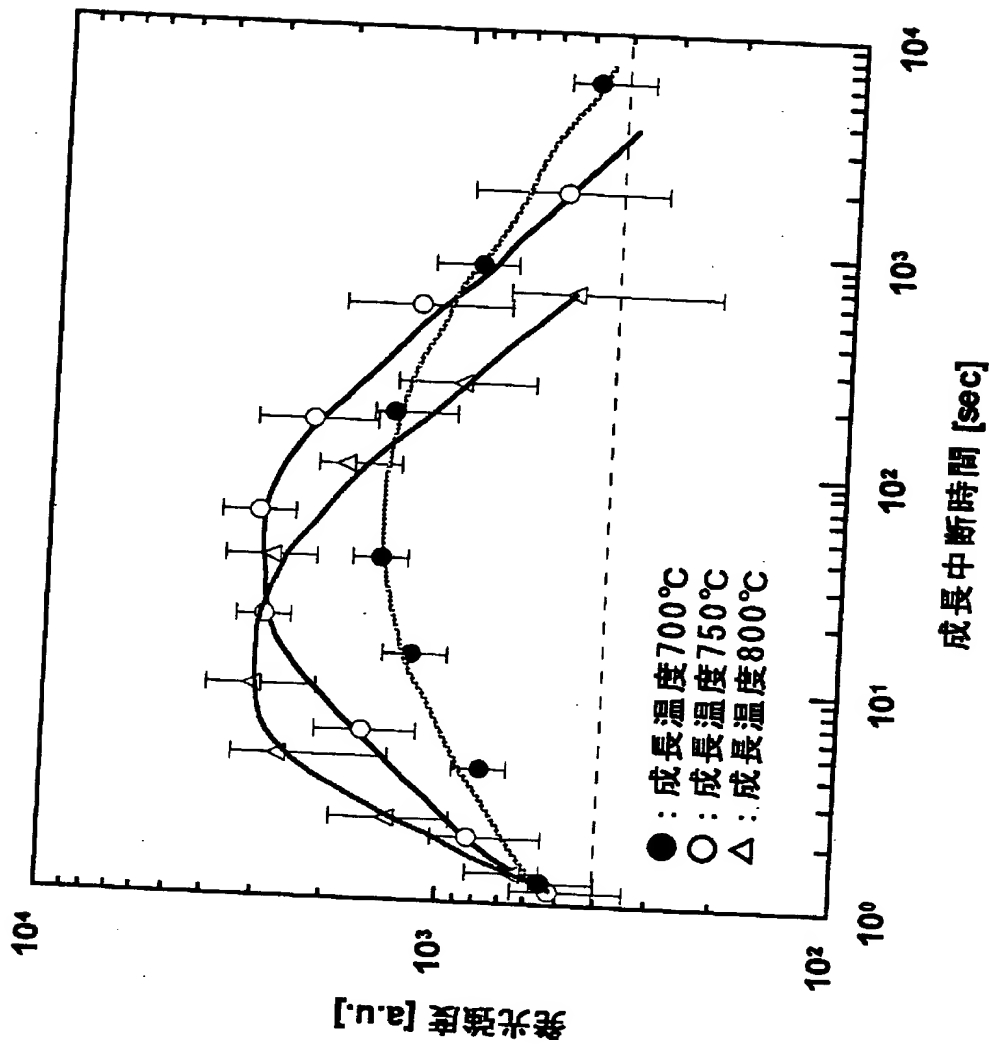


【図 1 1】

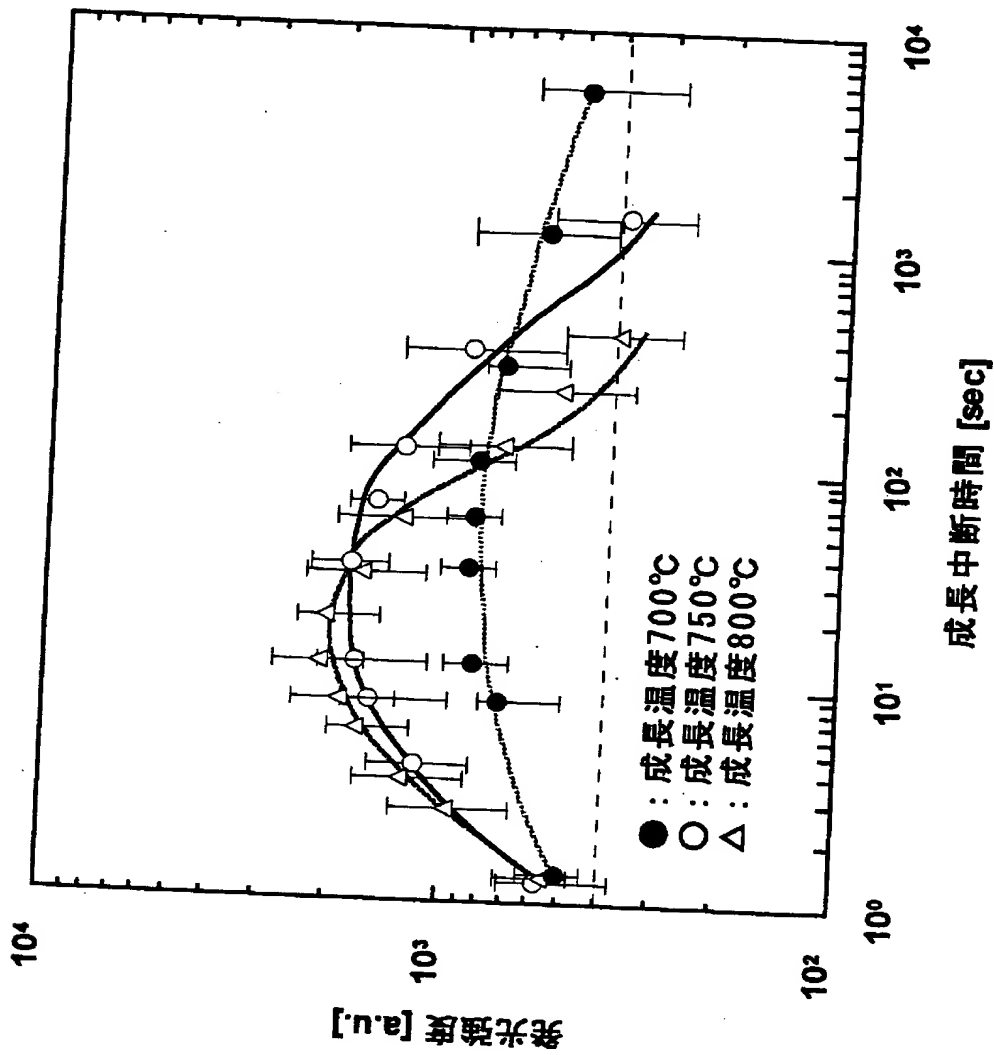




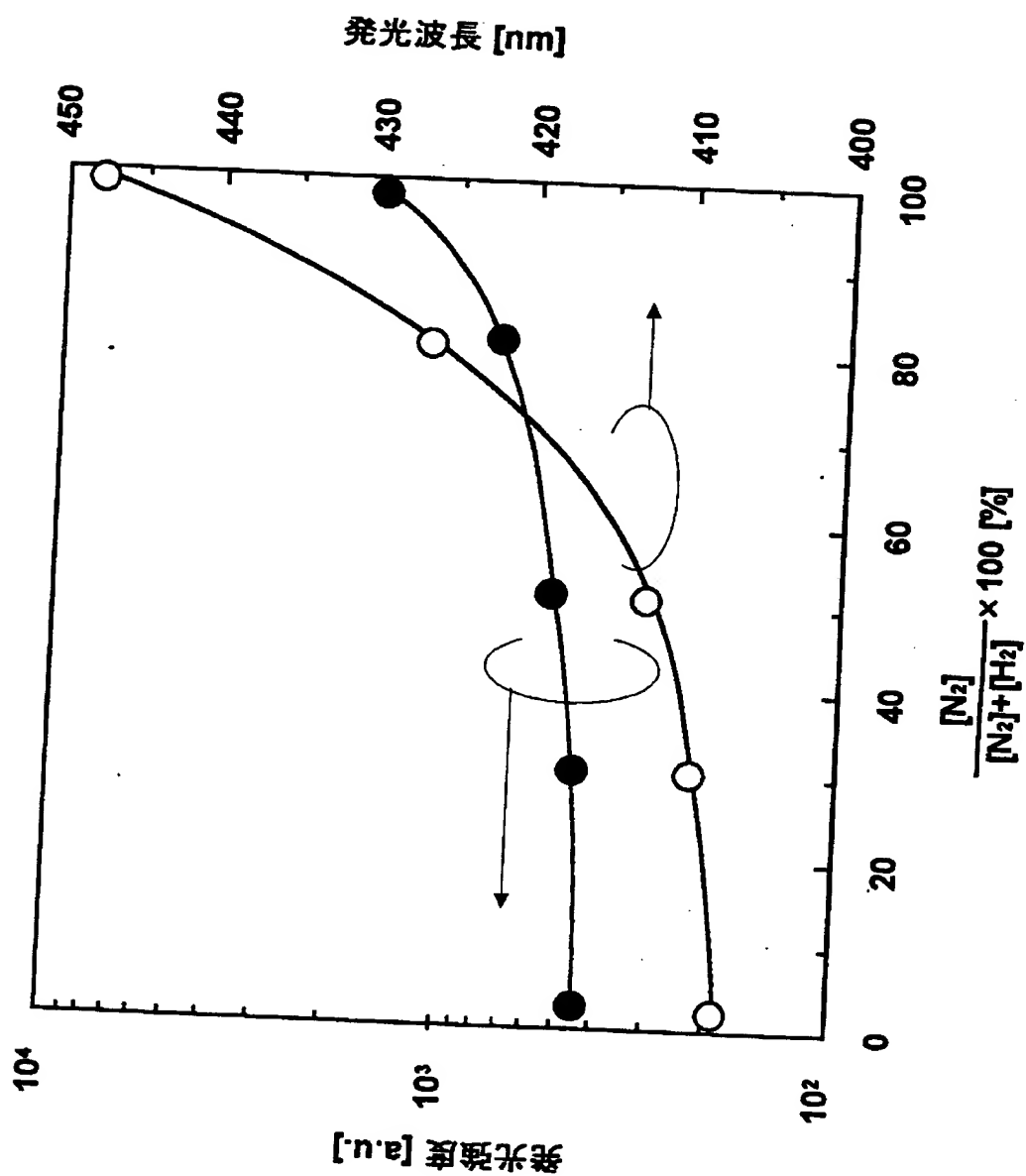
【図12】



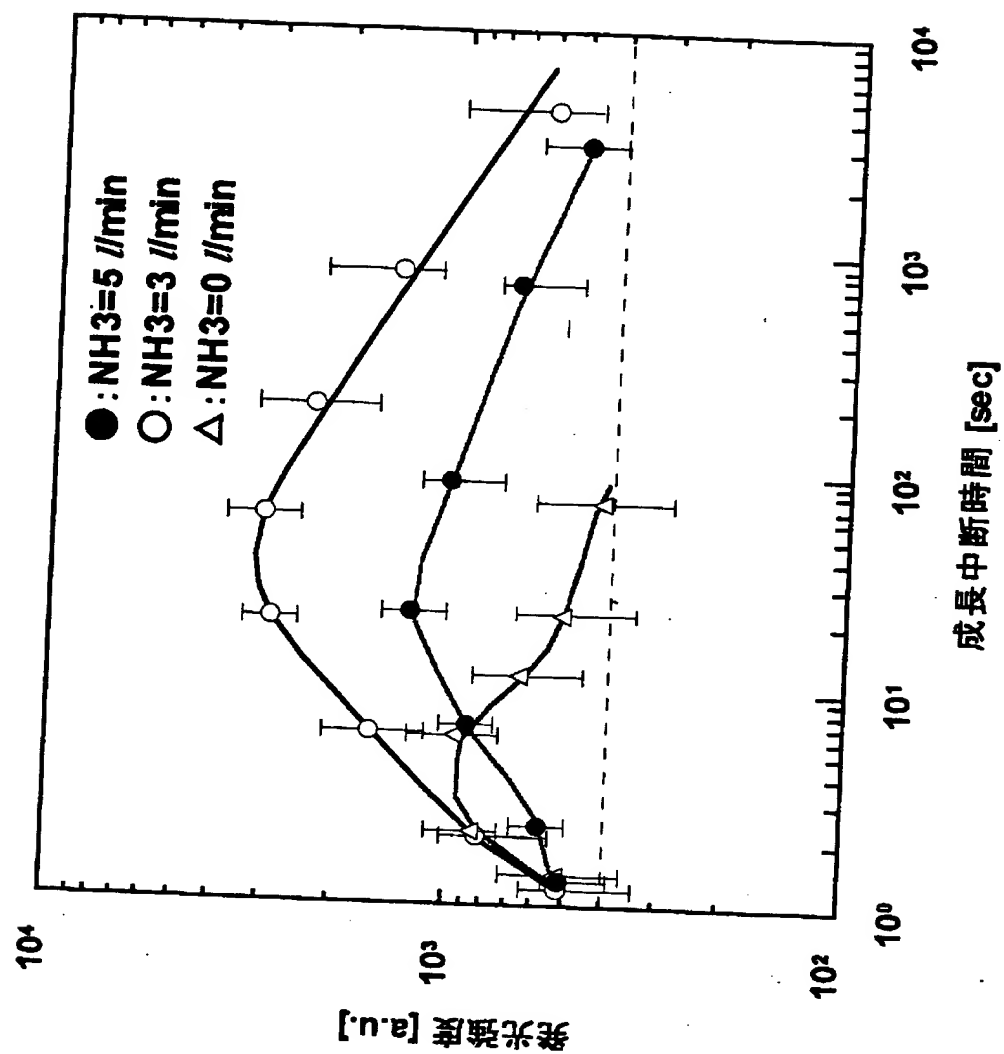
【図13】



【図14】



【図15】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来技術では、窒化物系化合物半導体発光素子を形成する場合において、熱処理あるいは電子線照射処理することなく、as grownで高い正孔濃度を有するp型導電を示す窒化物系化合物半導体結晶を得ることができなかった。したがって、従来の窒化物系化合物半導体発光素子では、コンタクト抵抗の大きいこと、熱処理によるダメージなどで、十分に発光素子特性を向上させることができなかった。本発明では上記課題を解決し、低駆動電流・電圧で発光し、かつ、高輝度の窒化物系化合物半導体発光素子を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明では、結晶方位が $\langle 0001 \rangle$ 方向より $0.05^\circ$ 以上 $2^\circ$ 以下の範囲で傾斜したGaN基板上に、窒化物系化合物半導体( $\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Al}_{1-(x+y)}\text{N}$ ,  $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1$ )からなるアクセプタードーピング層と活性層を有する構成とすることによって、

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005049]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号  
氏 名 シャープ株式会社



(Translation)

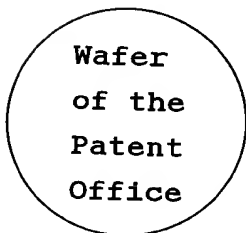
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application : January 14, 2000

Application Number : Patent Appln. No. 2000-005385

Applicant(s) : SHARP KABUSHIKI KAISHA



February 9, 2001

Kozo OIKAWA

Commissioner,  
Patent Office

Seal of  
Commissioner  
of  
the Patent  
Office

Appln. Cert. No.

Appln. Cert. Pat. 2001-3005707